



PCT ORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A61K 7/00	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/04750
(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:		4. Februar 1999 (04.02.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/04482	(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 20. Juli 1998 (20.07.98)	Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
(30) Prioritätsdaten: 197 31 529.1 23. Juli 1997 (23.07.97) DE		
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).		
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLANKENBURG, Rainer [DE/DE]; Sudermannstrasse 6, D-67061 Ludwigshafen (DE). DIEING, Reinhold [DE/DE]; Drosselstrasse 5 A, D-67105 Schifferstadt (DE). MÜLLER, Wolfgang [DE/DE]; Martin-Schongauer-Strasse 4c, D-67227 Frankenthal (DE). SANNER, Axel [DE/DE]; Lorsche Ring 2c, D-67227 Frankenthal (DE). SCHEHLMANN, Volker [DE/DE]; Feuerbachstrasse 8a, D-67354 Römerberg (DE). ZEITZ, Katrin [DE/DE]; Bergstrasse 13d, D-67067 Ludwigshafen (DE).		
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		
(54) Title: USE OF POLYMERS CONTAINING POLYSILOXANE FOR COSMETIC FORMULATIONS		
(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON POLYSILOXANHALTIGEN POLYMEREN FÜR KOSMETISCHE FORMULIERUNGEN		
(57) Abstract		
The invention relates to a method for producing polymers which are water-soluble or water-dispersible or which, if they consist of monomers with neutralizable radicals, are water-soluble or water-dispersible in the neutralized form, by radically polymerizing a) ethylenically unsaturated monomers in the presence of b) silicone derivatives containing polyalkyleneoxide.		
(57) Zusammenfassung		
Verfahren zur Herstellung von Polymeren, die wasserlöslich oder wasserdispersierbar sind oder die, für den Fall, daß sie aus Monomeren mit neutralisierbaren Resten bestehen, in neutralisierter Form wasserlöslich oder wasserdispersierbar sind, indem man (a) ethylenisch ungesättigte Monomere in Gegenwart von (b) polyalkylenoxid-haltigen Silikonderivaten radikalisch polymerisiert.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NL	Niederlande	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauritanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PL	Polen		
CN	China	KZ	Kasachstan	PT	Portugal		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SE	Schweden		
EE	Estland			SG	Singapur		

Verwendung von Polysiloxanhaltigen Polymeren für kosmetische Formulierungen

5 Beschreibung

- Für die Festigung von Haarfrisuren werden seit fast 50 Jahren erfolgreich synthetische Polymere eingesetzt. Während in der Anfangszeit bevorzugt Vinylactam-Homo- und Copolymere zum Einsatz gelangten, haben später carboxylatgruppenhaltige Polymere zunehmend an Bedeutung gewonnen. Das gewünschte Eigenschaftsprofil wie starke Festigung bei hoher Luftfeuchtigkeit, Elastizität, Auswaschbarkeit vom Haar und Verträglichkeit mit den übrigen Formulierungskomponenten werden durch Copolymerisation einer Kombination von hydrophoben, elastifizierenden und carboxylgruppen enthaltenden Monomeren erzielt.

- Während die obengenannten Anforderungen heute von verschiedenen Polymertypen erreicht werden, wird immer häufiger der Griff der mit diesen Polymeren gefestigten Frisuren als unangenehm stumpf und "unnatürlich" empfunden. Versuche, durch Zusätze zu den Formulierungen zu einer Verbesserung zu gelangen, führten bisher nicht zu voll befriedigenden Ergebnissen: Die Zugabe üblicher Weichmacher verbessert zwar den Griff, reduziert aber gleichzeitig in vielen Fällen die Festigungswirkung. Die häufig eingesetzten Polysiloxane sind mit den polaren Polymeren nicht verträglich und verlangen oft weitere Zusätze, um überhaupt formuliert werden zu können. Entmischungen können sowohl während der Lagerung der Formulierung als auch während des Gebrauchs zu Problemen führen.

- Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, Polysiloxangruppen kovalent an das Festigerpolymer zu binden, um Entmischungen zu verhindern. Beispielsweise beschreibt die europäische Patentanmeldung EP 0408311 Haarpflege-Polymere aus einem Polysiloxangruppen-enthaltendem Monomer und üblichen hydrophilen und hydrophoben Monomeren. In den europäischen Patentanmeldungen EP 0412704 bis EP 0412707 wird vorgeschlagen, Polysiloxangruppen in Form von Makromonomeren mit Molmassen von 1000 bis 50000 mit üblichen hydrophoben und hydrophilen Monomeren zu polymerisieren. Die Synthese dieser Monomeren ist außerordentlich aufwendig. Aus den Polymeren können nicht umgesetzte Makromonomere und deren unreaktive Verunreinigungen aufgrund ihres hohen Molekulargewichts kaum abgetrennt werden. Sie stellen ein toxikologisches und allergenes Risiko dar. Darüber hinaus sind die erhaltenen Copolymeren, um eine gute Wirkung zu erzielen, oft nur in

Kombination mit weiteren Polymeren, Carriern und weiteren Hilfsmitteln zu formulieren, wie die o.g. Patentschriften lehren.

DE 42 40 108 beschreibt polysiloxanhaltige Bindemittel, die sich als schmutzabweisende Überzüge, insbesondere als anti-Graffiti-Überzüge, eignen. Diese Bindemittel sind jedoch lackartig und eignen sich nicht für kosmetische Zwecke.

DE 16 45 569 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von silicororganischen Pfropfmischpolymeren und deren Verwendung als Schaummassen.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung von Polymeren für die Haarkosmetik ohne die geschilderten Nachteile.

15

Gefunden wurde die Verwendung von Polymeren, die wasserlöslich oder wasserdispergierbar sind oder die, für den Fall, daß sie aus Monomeren mit neutralisierbaren Resten bestehen, in neutralisierter Form wasserlöslich oder wasserdispergierbar sind, die erhältlich sind indem man

20

- (a) ethylenisch ungesättigte Monomere in Gegenwart von
- (b) polyalkylenoxid-haltigen Silikonderivaten

25 radikalisch polymerisiert, für kosmetische Formulierungen.

Mit "wasserdispergierbar" im Sinne der Erfindung sind Polymere gemeint, die im Kontakt mit Wasser innerhalb von 24 Stunden ein Fluid bilden, das ohne optische Hilfsmittel mit dem Auge keine festen Partikel erkennen läßt. Zur Überprüfung, ob ein Polymer wasserdispergierbar ist, werden 100 mg des Polymers in Form eines 100 µm dicken Films in 100 ml Wasser (20°C) gegeben und auf einem handelsüblichen Schütteltisch für 24 Stunden geschüttelt. Wenn nach dem Schütteln keine festen Partikel mehr erkennbar sind, das Fluid aber eine Trübung besitzt, ist das Polymer wasserdispergierbar; ohne Trübung wird es als wasserlöslich bezeichnet.

Sind die Silikonverbindungen nicht während der Polymerisation zugegen, sondern werden nach der Polymerisation eingemischt, so erhält man in der Regel sehr weiche klebrige Filme, die für die erfindungsgemäßen Anwendungen in der Haarkosmetik ungeeignet sind (siehe Vergleichsbeispiele 8 und 24).

Dies deutet darauf hin, daß es während der Polymerisation eventuell zu einer Pfropfung der Polymerisate auf die Silikonverbindungen kommen kann, und dies zu den guten Filmeigenschaften wie Klebfreiheit, hohe Oberflächenglätte und Härte beiträgt. Es

sind jedoch auch andere Mechanismen als Pfropfung vorstellbar, durch die die erfindungsgemäßen Polymere zu ihren vorteilhaften Eigenschaften kommen.

- 5 Als geeignete polymerisierbare Monomere (a) können bevorzugt ethylenisch ungesättigte Monomere verwendet werden. Dabei kann entweder ein einzelnes Monomer oder Kombinationen von zwei oder mehr Monomeren verwendet werden. Mit polymerisierbar ist gemeint, daß die verwendeten Monomere unter Verwendung irgendeiner konven-
- 10 tionellen synthetischen Methode polymerisiert werden können.

Beispielsweise können dies Lösungspolymerisation, Emulsionspolymerisation, umgekehrte Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation, umgekehrte Suspensionspolymerisation oder Fällungs-

15 polymerisation sein, ohne daß die verwendbaren Methoden darauf beschränkt sind. Bei der Lösungspolymerisation kann Wasser, übliche organische Lösungsmittel oder die erfindungsgemäßen Silikonderivate selbst als Lösungsmittel verwendet werden.

- 20 Monomere die mit einer durch freie Radikale initiierten Reaktion polymerisiert werden können sind bevorzugt. Der Begriff ethylenisch ungesättigt bedeutet, daß die Monomere zumindest eine polymerisierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung besitzen, die mono-, di-, tri-, oder tetrasubstituiert sein kann.

25

Die Monomere (a) der polysiloxanhaltigen Polymere der vorliegenden Erfindung können von 50 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt 85 bis 98 Gew.-% ausmachen.

- 30 Die bevorzugten ethylenisch ungesättigten Monomere (a) können durch die folgende allgemeine Formel beschrieben werden:



35 wobei

X ausgewählt ist aus der Gruppe der Reste -OH, -OM, -OR⁸, NH₂, -NHR⁸, N(R⁸)₂ ;

- 40 M ist ein Kation ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Zn⁺⁺, NH₄⁺, Alkylammonium, Dialkylammonium, Trialkylammonium und Tetraalkylammonium;

die Reste R⁸ können identisch oder verschieden ausgewählt werden

- 45 aus der Gruppe bestehend aus -H, C1-C40 linear- oder verzweigt-kettige Alkylreste, N,N-Dimethylaminoethyl, 2-Hydroxyethyl,

2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxypropyl oder Ethoxypropyl.

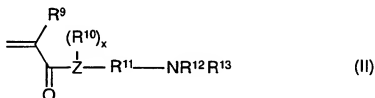
- R⁷ und R⁶ sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: -H, C₁-C₈ linear- oder verzweigtkettige Alkylketten, Methoxy, Ethoxy, 2-Hydroxyethoxy, 2-Methoxyethoxy und 2-Ethoxyethyl.

Repräsentative aber nicht limitierende Beispiele von geeigneten 10 Monomeren (a) sind zum Beispiel Acrylsäure und deren Salze, Ester und Amide. Die Salze können von jedem beliebigen nicht toxischen Metall, Ammonium oder substituierten Ammonium-gegenionen abgeleitet sein.

- 15 Die Ester können abgeleitet sein von C₁-C₄₀ linearen, C₃-C₄₀ verzweigtkettigen, oder C₃-C₄₀ carbocyclischen Alkoholen, von mehrfachfunktionellen Alkoholen mit 2 bis etwa 8 Hydroxylgruppen wie Ethylenglycol, Hexylenglycol, Glycerin, and 1,2,6-Hexantriol, von Aminoalkoholen oder von Alkoholethern wie Methoxyethanol und 20 Ethoxyethanol oder Polyethylenglykolen.

Ferner eignen sich N,N-Dialkylaminoalkylacrylate- und methacrylate und N-Dialkylaminoalkylacryl- und -methacrylamide der allgemeinen Formel (II)

25



30

- mit R⁹ = H, Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen,
 R¹⁰ = H, Methyl,
 35 R¹¹ = Alkylen mit 1 bis 24 C-Atomen, optional substituiert durch Alkyl,
 R¹², R¹³ = C₁-C₄₀ Alkylrest,
 Z = Stickstoff für x = 1 oder Sauerstoff für x = 0

- 40 Die Amide können unsubstituiert, N-Alkyl oder N-alkylamino monosubstituiert, oder N,N-dialkylsubstituiert oder N,N-dialkylamino disubstituiert, worin die Alkyl- oder Alkylaminogruppen von C₁-C₄₀ linearen, C₃-C₄₀ verzweigtkettigen, oder C₃-C₄₀ carbocyclischen Einheiten abgeleitet sind. Zusätzlich können die 45 Alkylaminogruppen quarternisiert werden.

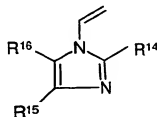
Bevorzugte Monomere der Formel II sind N,N-Dimethylaminomethyl-(meth)acrylat, N,N-Diethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat.

- 5 Ebenfalls verwendbare Monomere (a) sind substituierte Acrylsäuren sowie Salze, Ester und Amide davon, wobei die Substituenten an den Kohlenstoffatomen in der zwei oder drei Position der Acrylsäure stehen, und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C1-C4 Alkyl, -CN, COOH besonders bevorzugt
- 10 Methacrylsäure, Ethacrylsäure und 3-Cyanoacrylsäure. Diese Salze, Ester und Amide dieser substituierten Acrylsäuren können wie oben für die Salze, Ester und Amide der Acrylsäure beschrieben ausgewählt werden.

- 15 Andere geeignete Monomere (a) sind Vinyl- und Allylester von C1-C40 linearen, C3-C40 verzweigt-kettigen oder C3 - C40 carbocyclische Carbonsäuren (z.B.: Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylneonanoat, Vinylneoundekansäure oder t-Butyl-benzoesäure-vinylester); Vinyl- oder Allylhalogenide, bevorzugt Vinylchlorid und
- 20 Allylchlorid, Vinylether, bevorzugt Methyl-, Ethyl-, Butyl-, oder Dodecylvinylether, Vinylformamid, Vinylmethylacetamid, Vinylamin; Vinylactame, bevorzugt Vinylpyrrolidon und Vinylcaprolactam, Vinyl- oder Allyl-substituierte heterocyclische Verbindungen, bevorzugt Vinylpyridin, Vinylloxazolin und Allylpyridin.

- 25 Weiterhin sind N-Vinylimidazole der allgemeinen Formel III geeignet, worin R¹⁴ bis R¹⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl steht:

30

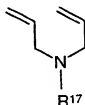


(III)

35

Weitere geeignete Monomere (a) sind Diallylamine der allgemeinen Formel (IV)

40



(IV)

mit R¹⁷= C1 bis C24 Alkyl

45

Weitere geeignete Monomere (a) sind Vinylidenchlorid; und Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung, bevorzugt Styrol, alpha-Methylstyrol, tert.-Butylstyrol, Butadien, Isopren, Cyclohexadien, Ethylen, Propylen, 1-Buten,

- 5 2-Buten, Isobutylen, Vinyltoluol, sowie Mischungen dieser Monomere.

Besonders geeignete Monomere (a) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethylacrylsäure, Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat,

- 10 n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, t-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Decylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Decylmethacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Decylmethacrylat, 2-Ethylhexylethacrylat, 2-Ethylhexylethacrylat, 2-Ethylhexylethacrylat, Decylethacrylat, 2,3-Dihydroxypropylacrylat, 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylate, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Methoxyethylacrylat, 2-Methoxyethylmethacrylat, 2-Methoxyethylmethacrylat, 2-Methoxyethylmethacrylat, 2-Ethoxyethylmethacrylat, 2-Ethoxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylate, Glycerylmonoacrylat, Glycerylmonomethacrylat, Polyalkylenglykol(meth)acrylate, ungesättigte Sulfonsäuren wie zum Beispiel Acrylamidopropansulfonsäure;

- 25 Acrylamid, Methacrylamid, Ethacrylamid, N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Isopropylacrylamid, N-Butylacrylamid, N-t-Butylacrylamid, N-Octylacrylamid, N-t-Octylacrylamid, N-Octadecylacrylamid, N-Phenylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylmethacrylamid, N-Dodecylmethacrylamid, 1-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol, N,N-Dimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminohexyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminooctyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminododecyl(meth)acrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid, N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(dimethylamino)butyl]methacrylamid, N-[8-(dimethylamino)octyl]methacrylamid, N-[12-(dimethylamino)dodecyl]methacrylamid, N-[3-(diethylamino)propyl]methacrylamid, N-[3-(diethylamino)propyl]acrylamid;

Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid und seine Halbesten, Crotonsäure, Itaconsäure, Diallyldimethylammoniumchlorid, Vinyl-

- ether (zum Beispiel: Methyl-, Ethyl-, Butyl-, oder Dodecylvinyl-
45 ether), Vinylformamid, Vinylmethylacetamid, Vinylamin; Methyl-

vinylketon, Maleimid, Vinylpyridin, Vinylimidazol, Vinylfuran, Styrol, Styrolsulfonat, Allylalkohol, und Mischungen daraus.

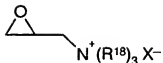
- Von diesen sind besonders bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure, 5 Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid sowie dessen Halbester, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylacrylat, t-Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, N-t-Butylacrylamid, N-Octylacrylamid, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Alkylenglykol(meth)acrylate, ungesättigte Sulfonsäuren wie zum Beispiel Acrylamidopropansulfonsäure, Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam, Vinylether (z.B.: Methyl-, Ethyl-, Butyl-, oder Dodecylvinylether), Vinyl- 15 formamid, Vinylmethylacetamid, Vinylamin, 1-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol, N,N-Dimethylaminomethylmethacrylat und N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid ; 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid, 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl]- 20 methacrylamid quaternisiert mit Methylchlorid, Methylsulfat oder Diethylsulfat.

Monomere, mit einem basischen Stickstoffatom, können dabei auf folgende Weise quaternisiert werden:

- 25 Zur Quaternisierung der Amine eignen sich beispielsweise Alkylhalogenide mit 1 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe, z.B. Methylchlorid, Methylbromid, Methyljodid, Ethylchlorid, Ethylbromid, Propylchlorid, Hexylchlorid, Dodecylchlorid, Laurylchlorid und 30 Benzylhalogenide, insbesondere Benzylchlorid und Benzylbromid. Weitere geeignete Quaternierungsmittel sind Dialkylsulfate, insbesondere Dimethylsulfat oder Diethylsulfat. Die Quaternierung der basischen Amine kann auch mit Alkylenoxiden wie Ethylenoxid oder Propylenoxid in Gegenwart von Säuren durchgeführt werden. 35 Bevorzugte Quaternierungsmittel sind: Methylchlorid, Dimethylsulfat oder Diethylsulfat.

Die Quaternisierung kann vor der Polymerisation oder nach der Polymerisation durchgeführt werden.

- 40 Außerdem können die Umsetzungsprodukte von ungesättigten Säuren, wie z.B. Acrylsäure oder Methacrylsäure, mit einem quaternisierten Epichlorhydrin der allgemeinen Formel (V) eingesetzt werden ($R^{18} = C\ 1\ \text{bis}\ C\ 40\ \text{Alkyl}$).



(V)

Beispiele hierfür sind zum Beispiel: (Meth)acryloyloxyhydroxypropyltrimethylammoniumchlorid und (Meth)acryloyloxyhydroxypropyltriethylammoniumchlorid

Die basischen Monomere können auch kationisiert werden, indem sie mit Mineralsäuren, wie z.B. Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Iodwasserstoffsäure, Phosphorsäure oder Salpetersäure, oder mit organischen Säuren, wie z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, oder Citronensäure, neutralisiert werden.

Zusätzlich zu den oben genannten Monomeren können als Monomere

(a) sogenannte Makromonomere wie zum Beispiel silikonhaltige

Makromonomere mit ein oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Gruppen oder Alkyloxazolinmakromonomere eingesetzt werden wie sie zum Beispiel in der EP 408 311 beschrieben sind.

Des weiteren können fluorhaltige Monomere wie sie beispielsweise in der EP 558423 beschrieben sind, vernetzend wirkende oder das Molekulargewicht regelnde Verbindungen in Kombination oder alleine eingesetzt werden.

Als Regler können die üblichen dem Fachmann bekannten Ver-

bindungen wie zum Beispiel Schwefelverbindungen (z.B.: Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglykolat, Thioglykolsäure oder Dodecylmercaptan) sowie Tribromchlormethan oder andere Verbindungen die regelnd auf das Molekulargewicht der erhaltenen Polymerisate wirken, verwendet werden.

Es können gegebenenfalls auch thiolgruppenhaltige Silikonverbindungen eingesetzt werden.

Bevorzugt werden silikonfreie Regler eingesetzt.

Als vernetzende Monomere können Verbindungen mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen eingesetzt werden wie zum Beispiel Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure und mehrwertigen Alkoholen, Ether von mindestens zweiwertigen Alkoholen wie zum Beispiel

Vinylether oder Allylether. Außerdem geeignet sind geradkettige oder verzweigte, lineare oder cyclische aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die über mindestens zwei Doppel-

bindungen verfügen, welche bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen nicht konjugiert sein dürfen. Ferner geeignet sind Amide der Acryl- und Methacrylsäure und N-Allylamine von mindestens zweiwertigen Aminen wie zum Beispiel (1,2-Diaminoethan, 1,3-Di-aminopropan). Ferner sind Triallylamin oder entsprechende Ammoniumsalze, N-Vinylverbindungen von Harnstoffderivaten, mindestens zweiwertigen Amiden, Cyanuraten oder Urethanen. Weitere geeignete Vernetzer sind Divinyldioxan, Tetraallylsilan oder Tetravinylsilan.

10

Besonders bevorzugte Vernetzer sind beispielsweise Methylenbisacrylamid, Triallylamin und Triallyl ammoniumsalze, Divinylimidazol, N,N'-Divinylethylenharnstoff, Umsetzungsprodukte mehrwertiger Alkohole mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Polyalkylenoxiden oder mehrwertigen Alkoholen die mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetzt worden sind.

Bei der Polymerisation der Monomeren (a) können gegebenenfalls auch andere Polymere wie zum Beispiel Polyamide, Polyurethane, Polyester, Homo- und Copolymere von ethylenisch ungesättigten Monomeren zugegen sein. Beispiele für solche zum Teil auch in der Kosmetik eingesetzten Polymeren sind die unter den Handelsnamen bekannten Polymere Amerhold™, Ultrahold™, Ultrahold Strong™, Luviflex™ VBM, Luvimer™, Acronal™, Acudyne™, Stepanhold™, Lovocryl™, Versatyl™, Amphomer™ oder Eastma AQ™.

Solche oder andere Polymere können auch nach der Polymerisation den erfindungsgemäßen Polymerzubereitungen beigemischt werden.

30

Die erfindungsgemäßen Monomere A können, sofern sie ionisierbare Gruppen enthalten, vor oder nach der Polymerisation, zum Teil oder vollständig mit Säuren oder Basen neutralisiert werden um so zum Beispiel die Wasserlöslichkeit oder -dispersierbarkeit auf ein gewünschtes Maß einzustellen.

Als Neutralisationsmittel für Säuregruppen tragende Monomere können zum Beispiel Mineralbasen wie Natriumcarbonat, Alkalihydroxide sowie Ammoniak, organische Basen wie Aminoalkohole speziell 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Triisopropanolamin, Tri[(2-hydroxy)1-Propyl]amin, 2-Amino-2-Methyl-1,3-Propandiol, 2-Amino-2-hydroxy-methyl-1,3-Propandiol sowie Diamine wie zum Beispiel Lysin verwendet werden.

Als Neutralisationsmittel für kationisierbare Gruppen tragende Monomere können zum Beispiel Mineralsäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure, sowie organische Säuren wie

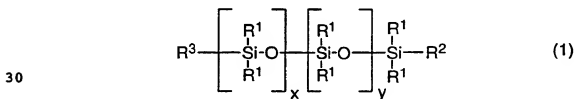
Carbonsäuren, Milchsäure, Zitronensäure oder andere eingesetzt werden.

- Es können weiterhin Hilfsstoffe wie Weichmacher, Filmbild-
 5 hilfsmittel, Pigmente, Parfums oder andere, alleine oder in Kombination, bei der Polymerisation anwesend sein und/oder nach der Polymerisation zugefügt werden.

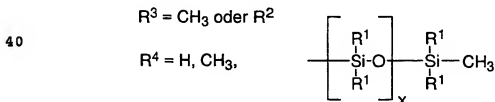
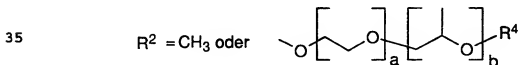
Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere in der Haar-
 10 kosmetik, speziell bei der Verwendung als Festiger, ist es vorteilhaft die Glasatemperatur der Polymerisate durch geeignete Kombination von ethylenisch ungesättigten Monomeren auf Werte größer 20 °C einzustellen.

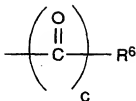
- 15 Geeignete Silikonderivate (b) sind die unter dem INCI Namen Dimethicone Copolyole oder Silikontenside bekannten Verbindungen wie zum Beispiel die unter den Markennamen Abil® (der Fa. T. Goldschmidt), Alkasil® (der Fa. Rhône-Poulenc), Silicone Polyol Copolymer® (der Fa. Genesee), Belsil® (der Fa. Wacker),
 20 Silwet® (der Fa. Witco, Greenwich, CT, USA) oder Dow Corning (der Fa. Dow Corning) erhältlich Diese beinhalten Verbindungen mit den CAS-Nummern 64365-23-7; 68937-54-2; 68938-54-5; 68937-55-3.

Besonders geeignete Monomere (b) sind solche, die die folgenden
 25 Strukturelemente enthalten:



wobei:

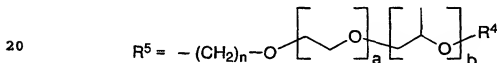




5

- R^6 ein organischer Rest aus 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, der Amino-, Carbonsäure- oder Sulfonatgruppen enthalten kann oder für den Fall $\text{C}=\text{O}$, auch das Anion einer anorganischen Säure bedeutet,

und wobei die Reste R^1 identisch oder unterschiedlich sein können, und entweder aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen stammen, cyclische aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 20 C-Atomen sind, aromatischer Natur oder gleich R_5 sind, wobei:



20

mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R^1 , R^2 oder R^3 ein polyalkylenoxidhaltiger Rest nach obengenannter Definition ist, und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist,

- 25 x und y ganze Zahlen derart sind, daß das Molekulargewicht des Polysiloxan-Blocks zwischen 300 und 30000 liegt, a, b ganze Zahlen zwischen 0 und 50 sein können mit der Maßgabe, daß die Summe aus a und b größer als 0 ist, und C 0 oder 1 ist.

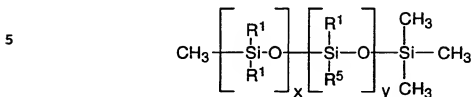
- 30 Bevorzugte Reste R^2 und R^5 sind solche, bei denen die Summe aus a+b zwischen 5 und 30 beträgt.

Bevorzugt werden die Gruppen R^1 aus der folgenden Gruppe ausgewählt: Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Isobutyl, Pentyl, Isopentyl, 35 Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl und Octadecyl, cycloaliphatische Reste, speziell Cyclohexyl, aromatische Gruppen, speziell Phenyl oder Naphthyl, gemischt aromatisch-aliphatische Reste wie Benzyl oder Phenylethyl sowie Toly und Xyl und R^5 .

- 40 Besonders geeignete Reste R^4 sind solche, bei denen im Falle von $\text{R}^4 = -(\text{CO})_c-\text{R}^6$ R^6 ein beliebiger Alkyl-, Cycloalkyl oder Arylrest bedeutet, der zwischen 1 und 40 C-Atomen besitzt und der weitere ionogene Gruppen wie NH_2 , COOH , SO_3H tragen kann.

- 45 Bevorzugte anorganische Reste R^6 sind, für den Fall $\text{C}=\text{O}$, Phosphat und Sulfat.

Besonders bevorzugte Silikonderivate (b) sind solche, der allgemeinen Struktur:



- 10 Die Silikonderivate (b) sind in der Regel in Mengen von 0,1-50, bevorzugt von 1-20, besonders bevorzugt von 2-15 Gew.-% in dem erfindungsgemäßen Polymerisat enthalten.

- Besonders geeignete Polymere sind solche, die wasserlöslich sind
 15 oder deren Wasserdispergierbarkeit so groß ist, daß sie in einem Lösungsmittelgemisch Wasser:Ethanol = 50:50 (Vol.-%:Vol.-%) in einer Menge von mehr als 0,1 g/l, bevorzugt mehr als 0,2 g/L, löslich sind.

- 20 Für den Fall, daß die Polymere aus Monomeren bestehen, die neutralisierbare Reste tragen, sind solche Polymere bevorzugt, die in der neutralisierten Form in einem Lösungsmittelgemisch Wasser:Ethanol = 50:50 (Vol.-%:Vol.-%) in einer Menge von mehr als 0,1 g/l, bevorzugt mehr als 0,2 g/L, löslich sind.

25

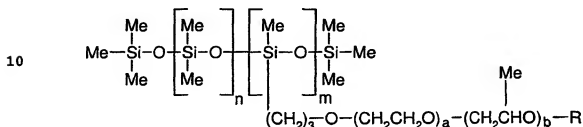
- Die erfindungsgemäßen Polymere eignen sich zur Verwendung als Wirkstoffe in kosmetischen Zubereitungen, seien es hautkosmetische Zubereitungen wie Flüssigseifen, Körperlotionen, Rasierwasser, Gesichtswasser, Deodorantien und andere kosmetische Lotionen
 30 oder, vor allem haarkosmetische Zubereitungen wie Haarkuren, Haarlotionen, Haarspülungen, Haaremulsionen, Spitzenfluids, Egalisierungsmittel für Dauerwellen, Hot-Oil-Treatment-Präparate, Conditioner, Festigerlotionen oder Haarsprays. Je nach Anwendungsgebiet können die haarkosmetischen Zubereitungen als Spray,
 35 Schaum, Gel, Gelspray, Lotion oder Mousse appliziert werden.

- Die erfindungsgemäßen Mischungen können mit den für Kosmetikpräparaten üblichen Hilfsmitteln wie Parfümöle, Emulgatoren, Konservierungsmittel, Pflegestoffe wie Panthenol, Collagen,
 40 Vitamine, Eiweißhydrolysate, Stabilisatoren, pH-Wert Regulatoren, Farbstoffe, Lösemitteln, Treibgasen und weiteren üblichen Additiven zu Gelen, Sprays, Lotionen oder Schäumen verarbeitet werden.

45

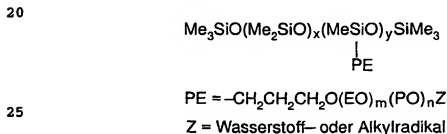
Beispiele

Die in den Beispielen verwendeten Silikontenside Wacker Belsil™
DMC 6031 und 6032 sind erhältlich bei der Fa. Wacker Chemie GmbH,
5 München und haben die folgende allgemeine Struktur:



15 mit $R = H, -CO-CH_3$

Die Silikontenside Silwet™ 7600, 7604 und 7605 sind erhältlich von der Firma Witco Corporation, Greenwich, CT, USA und weisen die folgende allgemeine Struktur auf:



Die Silikontenside Dow Corning 190 Surfactant™ sind erhältlich
30 von der Firma Dow Corning Corporation, Midland, MI, USA.

Weitere Silikonderivate (b) können nach dem Fachmann geläufigen Verfahren hergestellt werden, wie sie beispielsweise in EP 775 717 beschrieben sind.

Beispiele 1-7

Zu einer gerührten Vorlage werden 50 g Zulauf 1 und 3,75 g Zulauf 2 getropft. Die Mischung wird dann auf 78°C erhitzt. Danach werden 40 innerhalb 1,5 h der Rest von Zulauf 1 und von Zulauf 2 zuge-
tropft. Die Mischung wird weitere 2 h gerührt. Danach wird Zulauf 3 innerhalb von 15 min. zugetropft und noch 3 h bei 78°C gerührt.

Beispiel 1

Vorlage: 175 g Ethanol, 7,5 g Dow Corning 190™

14

Zulauf 1: 251 g t-Butylacrylat, 86 g Methacrylsäure, 37 g Ethylacrylat, 75 g Ethanol

Zulauf 2: 2 g t-Butyl-perpivalat, 100 g Ethanol

Zulauf 3: 1,5 g t-Butyl-perpivalat, 57 g Ethanol

5

Beispiel 2

Vorlage: 175 g Ethanol, 18,75 g Dow Corning 190™

10 Zulauf 1: 251 g t-Butylacrylat, 86 g Methacrylsäure, 37 g Ethylacrylat, 75 g Ethanol

Zulauf 2: 2 g t-Butyl-perpivalat, 100 g Ethanol

Zulauf 3: 1,5 g t-Butyl-perpivalat, 57 g Ethanol

Beispiel 3

15

Vorlage: 175 g Ethanol, 37,5 g Dow Corning 190™

Zulauf 1: 251 g t-Butylacrylat, 86 g Methacrylsäure, 37 g Ethylacrylat, 75 g Ethanol

Zulauf 2: 2 g t-Butyl-perpivalat, 100 g Ethanol

20 Zulauf 3: 1,5 g t-Butyl-perpivalat, 57 g Ethanol

Beispiel 4

Vorlage: 175 g Ethanol, 18,75 g Belsil DMC 6031™

25 Zulauf 1: 251 g t-Butylacrylat, 86 g Methacrylsäure, 37 g Ethylacrylat, 75 g Ethanol

Zulauf 2: 2 g t-Butyl-perpivalat, 100 g Ethanol

Zulauf 3: 1,5 g t-Butyl-perpivalat, 57 g Ethanol

30 Beispiel 5

Vorlage: 175 g Ethanol, 37,5 g Belsil DMC 6031™

Zulauf 1: 279 g t-Butylacrylat, 96 g Methacrylsäure, 75 g Ethanol

Zulauf 2: 2 g t-Butyl-perpivalat, 100 g Ethanol

Zulauf 3: 1,5 g t-Butyl-perpivalat, 57 g Ethanol

35

Beispiel 6

Vorlage: 175 g Ethanol, 37,5 g Belsil DMC 6032™

Zulauf 1: 300 g t-Butylacrylat, 75 g Methacrylsäure, 75 g Ethanol

40 Zulauf 2: 2 g t-Butyl-perpivalat, 100 g Ethanol

Zulauf 3: 1,5 g t-Butyl-perpivalat, 57 g Ethanol

Beispiel 7

45 Vorlage: 175 g Ethanol

Zulauf 1: 251 g t-Butylacrylat, 86 g Methacrylsäure, 37 g Ethylacrylat, 75 g Ethanol

Zulauf 2: 2 g t-Butyl-perpivalat, 100 g Ethanol

Zulauf 3: 1,5 g t-Butyl-perpivalat, 57 g Ethanol

Beispiel 8

5

Nach der Polymerisation wird die Lösung des Polymeren aus Beispiel 7 mit 10 Gew. % bezogen auf das enthaltene Polymer des Silikonderivates Belsil DMC 6032™ abgemischt.

10 Beispiel 9

- In einer Rührapparatur wurden 40 g Silwet™ L 7604 und 180 g Wasser vorgelegt. Unter Rühren im Stickstoffstrom wurde auf 60°C aufgeheizt und Zulauf 1, bestehend aus 240 g N-Vinylpyrrolidon, 15 267 g 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat-Lösung (45 prozentig) und 0,4 g Mercaptoethanol, und Zulauf 2, bestehend aus 6 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid und 70 ml Wasser, innerhalb von 6 Stunden zudosiert. Anschließend wurde noch 2 Stunden bei 60°C gerührt und mit 200 g Wasser verdünnt. Man 20 erhielt eine klare, gelbliche Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 41,7 % und einem K- Wert von 39 (1 %ig in 0,5 m NaCl).

Beispiel 10

- 25 In einer Rührapparatur wurden 40 g Silwet™ L 7604 und 300 ml Wasser vorgelegt. Unter Rühren im Stickstoffstrom wurde auf 65°C aufgeheizt und Zulauf 1, bestehend aus 220 g N-Vinylpyrrolidon und 333 g 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid-Lösung (60 prozentig) und Zulauf 2, bestehend aus 6 g 2,2'-Azobis(2-amidino- 30 propan)dihydrochlorid und 70 ml Wasser, innerhalb von 6 Stunden zudosiert. Anschließend wurde noch 2 Stunden gerührt und mit 100 g Wasser verdünnt. Man erhielt eine klare, gelbliche Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 43,0 % und einem K-Wert von 44 (1 %ig in 0,5 m NaCl).

35

Beispiel 11

- In einer Rührapparatur wurden 24 g Silwet™ L 7604 und 200 ml Wasser vorgelegt. Unter Rühren im Stickstoffstrom wurde auf 65°C 40 aufgeheizt und Zulauf 1, bestehend aus 160 g N-Vinylpyrrolidon, 80 g Methacryloxyethyl-N-dimethyl-N-ethylammonium-ethylsulfat und 300 g Wasser, und Zulauf 2, bestehend aus 1,3 g 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid und 100 g Wasser, innerhalb von 6 Stunden zudosiert. Anschließend wurde noch 2 Stunden gerührt 45 und mit 300 g Wasser verdünnt. Man erhielt eine klare, gelbliche

Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 22,4 % und einem K-Wert von 85 (1 %ig in 0,5 m NaCl).

Beispiele 12 und 13

- 5 In einer Mischung aus 1,4 g Mercaptoethanol, 5,8 g einer Polyacrylsäure (erhältlich unter der Bezeichnung Sokalan PA 110 S von der Firma BASF-AG) werden 306 g N-t-Butyl-acrylamid, 234 g Ethylacrylat, 60 g Acrylsäure und 60 g eines Dimethiconcopolyols suspendiert. Zu der so erhaltenen Suspension werden nach Aufheizen auf 75°C 1,2 g t-Butyl-peroctoat gegeben. Nach 30 bzw. 45 min wird jeweils ein weiteres Gramm t-Butyl-peroctoat zugegeben. Nach folgenden Zeiten wird weiterer Initiator zugegeben: 1 h: 1 g bei 80°C; 1,5 h: 1 g; 2 h: 1 g bei 90°C; 3 h: 2,7 g; nach 4,5 und 6 h je 1 g. Dann wird noch 1 h nachpolymerisiert.

Als Dimethiconpolyole wurden verwendet:

- Beispiel 12: Wacker Belsil DMC 6031
20 Beispiel 13a: Wacker Belsil DMC 6032
Beispiel 13b: Witco Silwet® L-7500

Beispiel 14 (Vergleichsbeispiel)

- 25 In einer Mischung aus 1,4 g Mercaptoethanol, 5,8 g einer Polyacrylsäure (erhältlich unter der Bezeichnung Sokalan PA 110 S von der Firma BASF-AG) werden 306 g N-t-Butyl-acrylamid, 234 g Ethylacrylat und 60 g Acrylsäure suspendiert. Zu der so erhaltenen Suspension werden nach Aufheizen auf 75°C 1,2 g t-Butyl-peroctoat gegeben. Nach 30 bzw. 45 min wird jeweils ein weiteres Gramm t-Butyl-peroctoat zugegeben. Nach folgenden Zeiten wird weiterer Initiator zugegeben: 1 h: 1 g bei 80°C; 1,5 h: 1 g; 2 h: 1 g bei 90°C; 3h: 2,7 g; nach 4,5 und 6h je 1 g. Dann wird noch 1 h nachpolymerisiert.
- 35 Beispiel 15

- Ein Gemisch aus 744 g Wasser, 0,25 g Natrium-Laurylsulfat und 70 g Zulauf 1 wird auf 40°C aufgeheizt. Dann werden 16 g einer 40 7 %igen wäßrigen Natrium-Persulfat Lösung zugegeben. Danach wird die Mischung auf 80°C aufgeheizt und Zulauf 1 während zwei Stunden zudosiert. Dann werden 178 g Wasser zugegeben, und es werden zwei Stunden bei 80°C nachpolymerisiert.
- 45 Zulauf 1: 300 g Wasser
2 g Natrium-Laurylsulfat
15,7 g Silikoncopolyol (Silwet L7605)

17

470 g tert. Butylacrylat
70 g Ethylacrylat
161 g Methacrylsäure
3 g Ethyl-hexylthioglykolat

5

Beispiel 16

Ein Gemisch aus 744 g Wasser, 0,25 g Natrium-Laurylsulfat und 70 g Zulauf 1 wird auf 40°C aufgeheizt. Dann werden 16 g einer 7 % igen wäßrigen Natrium-Persulfat Lösung zugegeben. Danach wird die Mischung auf 80°C aufgeheizt und Zulauf 1 während zwei Stunden zudosiert. Dann werden 178 g Wasser zugegeben, und es werden zwei Stunden bei 80°C nachpolymerisiert.

15 Zulauf 1: 300 g Wasser
2 g Natrium-Laurylsulfat
15,7 g PEO(20)-Sorbitanmonooleat
422 g tert. Butylacrylat
63 g Ethylacrylat
20 145 g Methacrylsäure
3 g Ethyl-hexylthioglykolat
70 g Silikoncopolyol (Silwet™ L7605)

Beispiel 17

25

Ein Gemisch aus 744 g Wasser, 0,25 g Natrium-Laurylsulfat und 70 g Zulauf 1 wird auf 40°C aufgeheizt. Dann werden 16 g einer 7 % igen wäßrigen Natrium-Persulfat Lösung zugegeben. Danach wird die Mischung auf 80°C aufgeheizt und Zulauf 1 während zwei Stunden zudosiert. Dann werden 178 g Wasser zugegeben, und es werden zwei Stunden bei 80°C nachpolymerisiert.

Zulauf 1: 300 g Wasser
2 g Natrium-Laurylsulfat
35 15,7 g Silikoncopolyol (Silwet™ L7600)
470 g tert. Butylacrylat
70 g Ethylacrylat
161 g Methacrylsäure
3 g Ethyl-hexylthioglykolat

40

Beispiel 18

Ein Gemisch aus 744 g Wasser, 0,25 g Natrium-Laurylsulfat und 70 g Zulauf 1 wird auf 40°C aufgeheizt. Dann werden 16 g einer 7 % igen wäßrigen Natrium-Persulfat Lösung zugegeben. Danach wird die Mischung auf 80°C aufgeheizt und Zulauf 1 während zwei Stunden

zudosiert. Dann werden 178 g Wasser zugegeben, und es werden zwei Stunden bei 80°C nachpolymerisiert.

- Zulauf 1: 300 g Wasser
5 2 g Natrium-Laurylsulfat
 15,7 g PEO(20)-Sorbitanmonooleat
 422 g tert. Butylacrylat
 63 g Ethylacrylat
 145 g Methacrylsäure
10 3 g Ethyl-hexylthioglykolat
 70 g Silikoncopolyol (Silwet™ L7605)

Beispiel 19

- 15 Ein Gemisch aus 744 g Wasser, 0,25 g Natrium-Laurylsulfat und 70 g Zulauf 1 wird auf 40°C aufgeheizt. Dann werden 16 g einer 7 % igen wäßrigen Natrium-Persulfat Lösung zugegeben. Danach wird die Mischung auf 80°C aufgeheizt und Zulauf 1 während zwei Stunden zudosiert. Dann werden 178 g Wasser zugegeben, und es werden zwei
20 Stunden bei 80°C nachpolymerisiert.

- Zulauf 1: 300 g Wasser
 2 g Natrium-Laurylsulfat
 15,7 g PEO(20)-Sorbitanmonooleat (Tween 80)
25 422 g tert. Butylacrylat
 63 g Ethylacrylat
 145 g Methacrylsäure
 3 g Ethyl-hexylthioglykolat
 70 g Silikoncopolyol (Silwet™ L7600)
30

Beispiel 20 (Vergleichsbeispiel)

- Ein Gemisch aus 744 g Wasser, 0,25 g Natrium-Laurylsulfat und 70 g Zulauf 1 wird auf 40°C aufgeheizt. Dann werden 16 g einer 7 %
35 igen wäßrigen Natrium-Persulfat Lösung zugegeben. Danach wird die Mischung auf 80°C aufgeheizt und Zulauf 1 während zwei Stunden zudosiert. Dann werden 178 g Wasser zugegeben, und es werden zwei Stunden bei 80°C nachpolymerisiert.

- 40 Zulauf 1: 300 g Wasser
 2 g Natrium-Laurylsulfat
 15,7 g PEO(20)-Sorbitanmonooleat (Tween 80)
 470 g tert. Butylacrylat
 70 g Ethylacrylat
45 161 g Methacrylsäure
 3 g Ethyl-hexylthioglykolat

Beispiel 21

Eine Mischung aus 100 g Vinylcaprolactam, 100 g Ethanol, 100 g Dimethiconcopolyol (Wacker Belsil™ DMC 6031) und 0,75 g t-Butylperpivalat werden in einem mit Stickstoff gespülten geschlossenen Kessel auf 70°C aufgeheizt. Dann wird Zulauf 1 innerhalb von 3 h und Zulauf 2 innerhalb 4 h zudosiert. Nach dem Ende von Zulauf 1 wird 1 h nachpolymerisiert. Dann wird Zulauf 3 zugegeben und auf 130°C unter Druck aufgeheizt. Es wird 10 h bei 130°C nachpolymerisiert und abgekühlt.

Zulauf 1: 800 g Vinylcaprolactam
347 g Ethanol

Zulauf 2: 1,5 g t-Butylperpivalat
15 100 g Ethanol

Zulauf 3: 5g Di-t-Butylperoxid
187 g Ethanol

Beispiel 22

20 Eine Mischung aus 100 g Vinylcaprolactam, 100 g Ethanol, 100 g Dimethiconcopolyol (Wacker Belsil™ DMC 6032) und 0,75 g t-Butylperpivalat werden in einem mit Stickstoff gespülten geschlossenen Kessel auf 70°C aufgeheizt. Dann wird Zulauf 1 innerhalb von 3 h und Zulauf 2 innerhalb 4 h zudosiert. Nach dem Ende von Zulauf 1 wird 1 h nachpolymerisiert. Dann wird Zulauf 3 zugegeben und auf 130°C unter Druck aufgeheizt. Es wird 10h bei 130°C nachpolymerisiert und abgekühlt.

30 Zulauf 1: 800 g Vinylcaprolactam
347 g Ethanol

Zulauf 2: 1,5 g t-Butylperpivalat
100 g Ethanol

Zulauf 3: 5g Di-t-Butylperoxid
35 187 g Ethanol

Beispiel 23 (Vergleichsbeispiel)

Eine Mischung aus 100 g Vinylcaprolactam, 100 g Ethanol und 40 0,75 g t-Butylperpivalat werden in einem mit Stickstoff gespülten, geschlossenen Kessel auf 70°C aufgeheizt. Dann wird Zulauf 1 innerhalb von 3 h und Zulauf 2 innerhalb 4 h zudosiert. Nach dem Ende von Zulauf 1 wird 1 h nachpolymerisiert. Dann wird Zulauf 3 zugegeben und auf 130°C unter Druck aufgeheizt. Es wird 10 h bei 45 130°C nachpolymerisiert und abgekühlt.

20

- Zulauf 1: 800 g Vinylcaprolactam
347 g Ethanol
Zulauf 2: 1,5 g t-Butylperpivalat
100 g Ethanol
5 Zulauf 3: 5g Di-t-Butylperoxid
187 g Ethanol

Beispiel 24

- 10 Die Polymerlösung aus Beispiel 23 wurde nach der Polymerisation mit 10 Gew.-% eines Silikontensids (Wacker Belsil™ DMC 6032) abgemischt.

Filme der Polymere aus den Beispielen wurden durch Aufrakeln

- 15 der Lösungen oder Dispersionen der Polymere auf Glasplatten hergestellt. An diesen Filmen wurde die Transparenz sowie die Oberflächenrauigkeit und das Reibungsverhalten der Polymerfilme bestimmt (siehe Tabelle 1).

- 20 Dabei zeigt sich, daß alle erfindungsgemäßen Filme transparent sind, und eine besonders glatte Oberfläche mit geringem Reibungswiderstand aufweisen.

- Filme aus dem Vergleichsbeispiel 7 sind ebenfalls transparent,
25 zeigen jedoch eine rauhere Oberfläche und vor allem auch einen sehr viel höheren Reibungswiderstand. Das gleiche schlechte Reibungsverhalten wird bei Filmen aus den Beispielen 8, 14, 20, 23 und 24 gefunden. Aus den Abmischungen der Beispiele 8 und 24 in analoger Weise hergestellte Filme zeigen eine extrem hohe Kleb-
30 rigkeit. Die Filme sind sehr weich und zur Verwendung als Filmbildner daher ungeeignet.

- Prüfungen der Polymere 1-24 auf Ihre Eignung als Haarbehandlungsmittel zeigen entsprechende Ergebnisse (Tabelle 1). Dazu werden
35 Haartressen mit einer definierten Menge aus einer Standardformulierung (2 Gew.% des Polymeren, 40 % Dimethylether, 58% Ethanol) der Polymere eingesprüht. Nach dem Trocknen der Haartressen wird die Kämmbarkeit und der Griff an diesen Haarsträhnen beurteilt. Die in Gegenwart von Silikontensiden hergestellten erfindungs-
40 gemäßen Polymerisate ergeben einen deutlich besseren Griff der behandelten Haarsträhnen als mit den Vergleichspolymeren 7, 14, 20, 23 behandelte Haarsträhnen.

Tabelle 1

	Bei- spiel	Glätte des Films	Transparenz	Kämmbarkeit	Griff
5	1	o	+	o	o
	2	+	+	+	-
	3	+	+	+	o
	4	+	+	+	o
	5	++	+	++	++
10	6	+	+	++	o
	7	--	+	-	--
	8	--	o	—*	—*
	12	+	+	++	++
	13a	+	+	++	+
15	13b	+	+	++	+
	14	—	+	++	o
	21	+	+	+	+
	22	+	+	++	+
	23	—	+	o	-
20	24	--	—	—*	—*

* aufgrund der viel zu hohen Klebrigkeit wurde auf einen Test an Haartressen verzichtet

25 Die Einträge in der Tabelle haben dabei die folgende Bedeutung:

- ++ = sehr gute Performance
- + = gute Performance
- o = zufriedenstellende Performance
- = nicht zufriedenstellend
- 30 -- = unzureichend

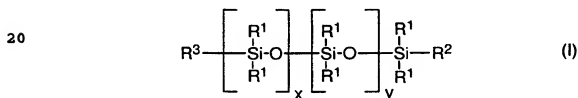
35

40

45

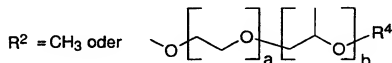
Patentansprüche

1. Verwendung von Polymeren, die wasserlöslich oder wasserdispergierbar sind oder die, für den Fall, daß sie aus Monomeren mit neutralisierbaren Resten bestehen, in neutralisierter Form wasserlöslich oder wasserdispergierbar sind, die erhältlich sind indem man
- 5
- 10 (a) ethylenisch ungesättigte Monomere in Gegenwart von
(b) polyalkylenoxid-haltigen Silikonderivaten
- radikalisch polymerisiert, für kosmetische Formulierungen.
- 15 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als polyalkylenoxid-haltige Silikonderivate (b) solche der Formel I verwendet werden:

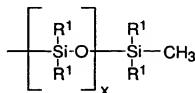


wobei:

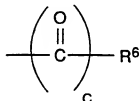
25



30

 $\text{R}^3 = \text{CH}_3$ oder R^2 $\text{R}^4 = \text{H, CH}_3,$ 

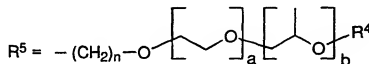
35



40

- R^6 ein organischer Rest aus 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, der Amino-, Carbonsäure- oder Sulfonatgruppen enthalten kann oder, für den Fall $\text{C}=\text{O}$, auch das Anion einer anorganischen Säure bedeutet,
- 45

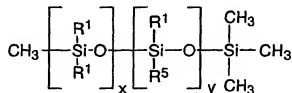
- und wobei die Reste R^1 identisch oder unterschiedlich sein können, und entweder aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen stammen, cyclische aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 20 C-Atomen sind, aromatischer Natur oder gleich R^5 sind, wobei:



- mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R^1 , R^2 oder R^3 ein polyalkylenoxidhaltiger Rest nach obengenannter Definition ist,

- und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist,
 x und y ganze Zahlen derart sind, daß das Molekulargewicht des Polysiloxan-Blocks zwischen 300 und 30000 liegt,
 a, b ganze Zahlen zwischen 0 und 50 sein können mit der Maßgabe, daß die Summe aus a und b größer als 0 ist, und c 0 oder 1 ist.

3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Formel I folgende Bedeutung besitzt:



4. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mengenverhältnisse

- (a) 50-99,9 Gew.-% und
 (b) 0,1-50 Gew.-% betragen.

5. Verwendung nach Anspruch 1 - 4 als Haarpflegemittel.



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM



Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A61K 7/06, C08F 283/12		A3	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/04750 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. Februar 1999 (04.02.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/04482 (22) Internationales Anmeldedatum: 20. Juli 1998 (20.07.98) (30) Prioritätsdaten: 197 31 529.1 23. Juli 1997 (23.07.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLANKENBURG, Rainer [DE/DE]; Sudermannstrasse 6, D-67061 Ludwigshafen (DE). DIEING, Reinhold [DE/DE]; Drosselstrasse 5 A, D-67105 Schifferstadt (DE). MÜLLER, Wolfgang [DE/DE]; Martin-Schongauer-Strasse 4c, D-67227 Frankenthal (DE). SANNER, Axel [DE/DE]; Lorsche- ring 2c, D-67227 Frankenthal (DE). SCHEHLMANN, Volker [DE/DE]; Feuerbachstrasse 8a, D-67354 Römerberg (DE). ZEITZ, Katrin [DE/DE]; Bergstrasse 13d, D-67067 Ludwigshafen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchen- berichts: 8. April 1999 (08.04.99)	
(54) Title: USE OF POLYMERS CONTAINING POLYSILOXANE FOR COSMETIC FORMULATIONS (54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON POLYSILOXANHALTIGEN POLYMEREN FÜR KOSMETISCHE FORMULIERUNGEN (57) Abstract <p>The invention relates to a method for producing polymers which are water-soluble or water-dispersible or which, if they consist of monomers with neutralizable radicals, are water-soluble or water-dispersible in the neutralized form, by radically polymerizing a) ethylenically unsaturated monomers in the presence of b) silicone derivatives containing polyalkyleneoxides.</p> (57) Zusammenfassung <p>Verfahren zur Herstellung von Polymeren, die wasserlöslich oder wasserdispergierbar sind oder die, für den Fall, daß sie aus Monomeren mit neutralisierbaren Resten bestehen, in neutralisierter Form wasserlöslich oder wasserdispergierbar sind, indem man (a) ethylenisch ungesättigte Monomere in Gegenwart von (b) polyalkylenoxid-haltigen Silikonderivaten radikalisch polymerisiert.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauritanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

/EP 98/04482

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A61K7/06 C08F283/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 740 037 A (RHONE POULENC) 25 April 1997 see claims 1,5,11 ---	1,5
X	EP 0 670 342 A (TH. GOLDSCHMIDT) 6 September 1995 see claims 1,6 ---	1,5
X	EP 0 408 311 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL) 16 January 1991 cited in the application see claims 1,2,15 ---	1,5
A	WO 93 23446 A (PROCTER & GAMBLE) 25 November 1993 see claims 1,11 ---	1,5
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 January 1999

Date of mailing of the international search report

26/01/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Voyiazoglou, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

/EP 98/04482

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 582 152 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL) 9 February 1994 see claims 1,3 ----	1,5
A	DE 16 45 569 A (UNION CARBIDE) 30 July 1970 cited in the application see claims 1,4 ----	1
A	EP 0 412 707 A (PROCTER & GAMBLE) 13 February 1991 cited in the application see claim 1 -----	1,5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

/EP 98/04482

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2740037	A	25-04-1997	NONE	
EP 670342	A	06-09-1995	DE 4407189 A AT 165106 T CA 2142537 A CN 1112945 A DE 59501875 D ES 2115278 T US 5565194 A	07-09-1995 15-05-1998 05-09-1995 06-12-1995 20-05-1998 16-06-1998 15-10-1996
EP 408311	A	16-01-1991	DE 69028742 D JP 2815684 B JP 3128909 A US 5480634 A US 5166276 A	07-11-1996 27-10-1998 31-05-1991 02-01-1996 24-11-1992
WO 9323446	A	25-11-1993	AU 677005 B AU 4243393 A BR 9306363 A CA 2135186 A CN 1081195 A CZ 9402773 A EP 0640105 A FI 945358 A HU 70074 A JP 7508060 T MX 9302865 A NO 944303 A SK 136194 A	10-04-1997 13-12-1993 30-06-1998 25-11-1993 26-01-1994 16-08-1995 01-03-1995 14-11-1994 28-09-1995 07-09-1995 28-02-1994 13-01-1995 09-08-1995
EP 582152	A	09-02-1994	JP 6092825 A KR 9701208 B US 5362485 A	05-04-1994 04-02-1997 08-11-1994
DE 1645569	A	30-07-1970	BE 674322 A FR 1464991 A GB 1132719 A JP 49036960 B NL 6517080 A,B US 3471588 A	15-04-1966 20-03-1967 04-10-1974 30-06-1966 07-10-1969
EP 412707	A	13-02-1991	AU 646397 B AU 6015690 A CA 2022466 A,C CN 1049786 A DE 69006556 D DE 69006556 T DK 412707 T ES 2062384 T FI 98195 B IE 64193 B JP 3128312 A MX 173187 B NZ 234793 A	24-02-1994 07-02-1991 08-02-1991 13-03-1991 24-03-1994 09-06-1994 13-06-1994 16-12-1994 31-01-1997 12-07-1995 31-05-1991 07-02-1994 26-01-1994

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

REP 98/04482

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 A61K7/06 C08F283/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikations Symbole)

IPK 6 A61K C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR 2 740 037 A (RHONE POULENC) 25. April 1997 siehe Ansprüche 1,5,11	1,5
X	EP 0 670 342 A (TH. GOLDSCHMIDT) 6. September 1995 siehe Ansprüche 1,6	1,5
X	EP 0 408 311 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL) 16. Januar 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,2,15	1,5
A	WO 93 23446 A (PROCTER & GAMBLE) 25. November 1993 siehe Ansprüche 1,11	1,5

-/-

<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"L" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"S" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>	
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
12. Januar 1999	26/01/1999
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Voyiazoglou, D

INTERNATIONALER FÜRSCHERENBERICHT

Inventar
nationales Aktenzeichen
EP 98/04482

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 582 152 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL) 9. Februar 1994 siehe Ansprüche 1,3 ----	1,5
A	DE 16 45 569 A (UNION CARBIDE) 30. Juli 1970 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,4 ----	1
A	EP 0 412 707 A (PROCTER & GAMBLE) 13. Februar 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1 -----	1,5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung(s), die (den) Patentfamilie(n) gehören

ales Aktenzeichen

EP 98/04482

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 2740037	A	25-04-1997	KEINE	
EP 670342	A	06-09-1995	DE 4407189 A AT 165106 T CA 2142537 A CN 1112945 A DE 59501875 D ES 2115278 T US 5565194 A	07-09-1995 15-05-1998 05-09-1995 06-12-1995 20-05-1998 16-06-1998 15-10-1996
EP 408311	A	16-01-1991	DE 69028742 D JP 2815684 B JP 3128909 A US 5480634 A US 5166276 A	07-11-1996 27-10-1998 31-05-1991 02-01-1996 24-11-1992
WO 9323446	A	25-11-1993	AU 677005 B AU 4243393 A BR 9306363 A CA 2135186 A CN 1081195 A CZ 9402773 A EP 0640105 A FI 945358 A HU 70074 A JP 7508060 T MX 9302865 A NO 944303 A SK 136194 A	10-04-1997 13-12-1993 30-06-1998 25-11-1993 26-01-1994 16-08-1995 01-03-1995 14-11-1994 28-09-1995 07-09-1995 28-02-1994 13-01-1995 09-08-1995
EP 582152	A	09-02-1994	JP 6092825 A KR 9701208 B US 5362485 A	05-04-1994 04-02-1997 08-11-1994
DE 1645569	A	30-07-1970	BE 674322 A FR 1464991 A GB 1132719 A JP 49036960 B NL 6517080 A, B US 3471588 A	15-04-1966 20-03-1967 04-10-1974 30-06-1966 07-10-1969
EP 412707	A	13-02-1991	AU 646397 B AU 6015690 A CA 2022466 A, C CN 1049786 A DE 69006556 D DE 69006556 T DK 412707 T ES 2062384 T FI 98195 B IE 64193 B JP 3128312 A MX 173187 B NZ 234793 A	24-02-1994 07-02-1991 08-02-1991 13-03-1991 24-03-1994 09-06-1994 13-06-1994 16-12-1994 31-01-1997 12-07-1995 31-05-1991 07-02-1994 26-01-1994

PTO 01-1624

German
Document No. WO 99/04750

USE OF POLYMERS CONTAINING POLYSILOXANE FOR COSMETIC FORMULATIONS
[Verwendung von Polysiloxanhaltigen Polymeren für Kosmetische
Formulierungen]

Rainer Blankenburg, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
Washington, D.C. March 2001

Translated by: Schreiber Translations, Inc.

Country : Europe
Document No. : WO 99/04750
Document Type : Patent Application
Language : German
Inventors : Rainer Blakenburg, Reinhold Dieing,
Wolfgang Müller, Axel Sanner,
Volker Schehlmann, Katrin Zeitz
Applicant : BASF AK-Tiengesellschaft
IPC : A61K 7/00
Application Date : July 20, 1998
Publication Date : February 4, 1999
Foreign Language Title : Verwendung von Polysiloxanhaltigen
Polymeren für Kosmetische
Formulierungen
English Language Title : USE OF POLYMERS CONTAINING
POLYSILOXANE FOR COSMETIC
FORMULATIONS

/1¹

'Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

Specification

Synthetic polymers have been used successfully for almost 50 years to strengthen hairdos. Initially, preference was given to vinyl lactam-homo and copolymers for practical use; later on, carboxylate-group-containing polymers gained increasing importance. The desired property profile, such as intensive strengthening at high air humidity, elasticity, ability to wash out of the hair, and compatibility with the other formulation components can be achieved by copolymerization of a combination of hydrophobic, elastifying and carboxyl-group-containing monomers.

Nowadays, the above-mentioned requirements can be met by various types of polymers; nevertheless, the grip of hairdos strengthened with these polymers is increasingly felt as being unpleasantly dull and "unnatural." Attempts to improve the situation by means of additions to the formulations so far have not led to entirely satisfactory results: the addition of the usual softening agents does improve the hold but at the same time it reduces the strengthening effect in many cases. The polysiloxanes that are used frequently are not compatible with the polar polymers and often require further additions before they can be formulated at all. Unmixing can lead to problems during the settlement of the formulation and during actual use.

There have therefore been many attempts to bind polysiloxane groups to the strengthening polymer in a covalent manner to

prevent any unmixing. By way of example, European Patent EP 0408311 describes hair care polymers consisting of a monomer that contains polysiloxane groups and the customary hydrophile and hydrophobic monomers. European Patent Applications EP 0412704 and EP 0412707 propose that polysiloxane groups, in the form of macromonomers, with molar masses of 1,000 to 50,000, the polymerize with the usual hydrophobic and hydrophile monomers. The synthesis of these monomers is extraordinarily laborious. One can hardly separate - from the polymers - any macromonomers that are not mixed, as well as their non-reactive impurities, on account of their high molecular weight. They represent a toxicological and allergenic risk. Moreover, the resultant copolymers - to achieve a good effect - often can be formulated only in combination with other polymers, carriers, and other aids, such as taught by the above-mentioned patents. /2

DE 42 40 108 describes polysiloxanes-containing bonding agents that are suitable dirt-repellent coatings, in particular, as anti-graffiti coatings. But these bonding agents are paint-like and are not suitable for cosmetic purposes.

DE 16 45 569 describes a process for the production of silicon-organic graft mixed polymers and their use as foam masses.

The object of the invention is to provide polymers for hair cosmetics without the disadvantages described here.

The discovery relates to the use of polymers, that are water-soluble or water-dispersable or that - if they consist of monomers with neutrilizable residues - are water-soluble or water-dispersable in a neutralized form which can be obtained in the following manner:

- (a) Ethylenically unsaturated monomers in the presence of
- (b) polyalkyleneoxide-containing silicon derivatives,
that are radically polymerized, for cosmetic formulations.

By the term "water-dispersable" in the context of this invention, we mean polymers that, in contact with water, within 24 hours, form a fluid that, without any optical aids, with the naked eye, will not reveal any solid particles. To check whether a polymer is water-dispersable, one puts 100 mg of the polymer, in the form of a 100-micron m thick film, in 100 ml of water (20° C) and one shakes it for 24 hours on a commercially available shaker table. If, after shaking, no solid particles can be recognized any longer, but if the fluid is clouded, then the polymer is water-dispersable; without clouding, it is labeled as water-soluble.

If the silicon compounds are not present during polymerization, but if they are mixed in after polymerization, then as a rule one gets very soft, sticky films that are unsuitable for the invention-based uses in hair cosmetics (see comparison examples 8 and 24).

This would indicate that, during polymerization, there is possibly a grafting of the polymerides upon the silicon compounds, and this contributes to good film properties, such as no stickiness, high surface smoothness, and hardness. But one can also visualize mechanisms other than grafting by means of which the invention-based polymers can develop their advantageous properties. /3

As suitable polymerizable monomers (a), one can preferably employ Ethylenically unsaturated monomers. In the process, one can use either an individual monomer or a combination of two or more monomers. By "polymerizable" we mean here that the monomers used can be polymerized by employing any kind of conventional synthetic method.

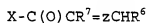
By way of example, this could involve solution polymerization, emulsion polymerization, reverse emulsion polymerization, suspension polymerization, reverse suspension polymerization or precipitation polymerization, although the usual methods are not confined to that. In the case of solution polymerization, one can use water, customary organic solvents, or the invention-based silicon derivatives, themselves, as solvents.

Monomers that can be polymerized with a reaction initiated by free radicals are preferred. The term "ethylenically unsaturated" means that the monomers have at least one polymerizable carbon-carbon double bond that can be mono-, di-,

tri-, or tetra-substituted.

The monomers (a) of the polysiloxane-containing polymers of this invention can account to 50 to 99.9% by weight, preferably 70 to 99% by weight, particularly preferably 85 to 98% by weight.

The preferred ethylenically unsaturated monomers (a) can be described by the following general formula:



where

X is chosen from the group of -OH, OM, OR^8 , NH^2 , NHR^8 , $N(R^8)_2$ residues;

M is a cation, chosen from the group consisting of the following Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Zn , NH_4^+ , alkylammonium, dialkylammonium, trialkylammonium and tetraalkylammonium;

the R^n residues can be chosen identically or different, from the group consisting of -H, C_1 - C_{40} linear or branched-chain alkylresidues, N,M-dimethylaminoethyl, 2-hydroxyethyl, 2-methoxyethyl, 2-ethoxyethyl, hydroxypropyl, methoxypropyl, ethoxypropyl. /4

R^7 and R^6 are chosen independently of each other from the group consisting of -H, C_1 - C_8 linear - branched-alkyl chains, methoxy, ethoxy, 2-hydroxyethoxy, 2-methoxyethoxy and 2-ethoxyethyl.

Representative but not restrictive examples of suitable monomers (a) are, for instance, acrylic acid and its salts,

esters, and amides. The salts can be derived from any desired non-toxic metal, ammonia, or substituted ammonium-counter ions.

The esters can be derived from C₁-C₄₀ branched-chain or C₃-C₄₀ carbocyclic alcohols, from multifunctional alcohols with 2 to about 8 hydroxyl groups, such as ethyleneglycol, hexylenglycol, glycerin, and 1,2,6-hexanetriol, from amino alcohols or from alcohol ethyls, such as ethoxyethanol or polyethylene glycols.

Also suitable are N,N-Dialkylaminoalkylacrylate and methacrylate and N-dialkylaminoalkylacryl- and - methacrylamide, having the general formula (II).

[Please insert (formula II), page 4]

where R⁹=H, alkyl with 1 to 8 C-atoms

R¹⁰=H, methyl,

R¹¹= alkylene, with 1 to 24 C-atoms, optionally substituted with alkyl,

R¹², R¹³= C₁-C₄₀ alkyl residue,

Z= nitrogen when x=1 or oxygen when x=0

The amides can be unsubstituted, N-alkyl or N-alkyl amino mono-substituted or N,N-dialkylsubstituted or N,N-dialkylamino disubstituted, wherein the alkyl or alkyl amino-groups are derived from C₁-C₄₀ linear, C₃-C₄ branched-chain, or C₃-C₄₀

carbocyclic units. In addition, the alkyl amino groups can be quaternized.

/5

Preferred monomers having formula II are N,N-dimethylaminoethyl-(meth)acrylate, N,N-dimethylaminoethyl(meth)acrylate, N,N-dimethyl(meth)acrylate.

Also usable monomers (a) are substituted acrylic acids as well as salts, esters, and amides thereof; the substituents on the carbon atoms are in the two or three position of acrylic acid and are chosen independently of each other from the group consisting of C1-C4 alkyl, CN, COOH, particularly preferred here being methylacrylic acid, ethacrylic acid and 3-cyanoacrylic. These salts, esters, and amides of these substituted acrylic acids can be chosen, as described above for the salts, esters, and amides of acrylic acid.

Other suitable (a) monomers are vinyl- and allyl esters of C1-C40 linear, C3-C40 branch-chain, or C3-C40 carbocyclic acids (for instance: vinyl acetate, vinylpropionate, vinylneonanoate, vinylneoundecanic acid or t-butyl-benzoic acid-vinylester); vinyl- or allylhalogenides, preferably vinylchloride and dodecylvinylether, vinylformamid, vinylmethylacetamide, vinylamine; vinylactames, preferably vinylpyrrolidione and vinylcaprolactam, vinyl- or allyl-substituted heterocyclic compounds, preferably vinyl pyridine, vinyloxazoline and allyl pyridine.

Also suitable are N-vinylimidazols having the general formula III, where R^{14} to R^{16} , independently of each other, stand for hydrogen, C_1 - C_4 -alkyl or phenyl:

[Please insert formula (III), page 5]

other suitable (a) monomers are diallylamines having the general formula (IV)

[Please insert (IV), page 5]

where $R^{16}=C_1$ to C_{24} alkyl

/6

other suitable (a) monomers are vinylidenechloride; and hydrocarbons with at least carbon-carbon double bond, preferably styrene, alpha-methylstyrene, tert. - butylstyrene, butadiene, isoprene, cyclohexadiene, ethylene, propylene, 1-butene, 2-butene, isobutylene, vinyltoluene, as well as mixtures of these monomers.

Particularly suitable (a) monomers are acrylic acid, methylacrylic acid, ethylacrylic acid, methylacrylate, ethylacrylate, propylacrylate, n-butylacrylate, isobutylacrylate, t-butylacrylate, 2-ethylhexylacrylate,

decylacrylate, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, propylmethacrylate, n-butylmethacrylate, iso-butylmethacrylate, t-butylmethacrylate, 2-ethylhexylmethacrylate, decylmethacrylate, methylethacrylate, ethylethacrylate, n-butylethacrylate, iso-butylethacrylate, t-butyl-ethacrylate, 2-ethylhexylmethacrylate, decylmethacrylate, 2,3-dihydroxypropylacrylate, 2,3-dihydroxypropylmethacrylate, 2-hydroxyethylacrylate, hydroxypropylacrylates, 2-hydroxyethylmethacrylate, 2-hydroxyethylmethacrylate, 2-methoxyethylethacrylate, 2-ethoxyethylmethacrylate, 2-ethoxyethylmethacrylate, hydroxypropylmethacrylates, glycerylmonoacrylate, glycerylmonomethacrylate, polyalkylene glycol(meth)acrylates, unsaturated sulfonic acids, such as, for instance acrylamidopropanesulfonic acid; acrylamide, methacrylamide, ethacrylamide, N-methylacrylamide, N,N-dimethylacrylamide, N-ethylacrylamide, N-isopropylacrylamide, N-butylacrylamide, N-t-butylacrylamide, N-octylacrylamide, N-t-octylacrylamide, N-octadecylacrylamide, N-phenylacrylamide, n-methylmethacrylamide, N-ethylmethacrylamide, N-dodecylmethacrylamide, 1-vinylimidazol, 1-vinyl-2-methylimidazol, N,N-dimethylaminoethyl(meth)acrylate, N,N-diethylaminomethyl(meth)acrylate, N,N-dimethylaminoethyl(meth)acrylate, N,N-dimethylaminododecyl(meth)acrylate, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamide, N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamide, N-[3-

(dimethylamino) butyl] methacrylamide, N-[8-(dimethylamino) octyl] methacrylamide, N-[12-(dimethylamino) dodecyl] methacrylamide, N-[3-(dimethylamino) propyl] - methacrylamide, N-[3-(dimethylamino) propyl] acrylamide;

maleic acid fumaric acid, maleic acid and hydride, and its semesters, crotonic, itaconic, diallyldimethylamoniumchloride, vinyl ether (for instance: methyl-, ethyl-, butyl-, or dodecylvinyl- ester), vinylformamide, vinylmethylacetamide, vinylamine; methyl-vinylketon, maleimide, vinyl pyridine, vinylimidazol, vinylfurance, styrene, styrene -sulfonate, allyl alcohol, and mixtures thereof. 17

Among these, the following are particularly preferred: acrylic acid, methylacrylic acid, maleic acid, fumaric acid, crotonic acid, maleic acid and hydride, as well as its semesters, methylacrylate, methyl methacrylate, ethylacrylate, ethyl methacrylate, n-butylacrylate, n-butymethacrylate, t-butylacrylate, t-butymethacrylate, isobutylacrylate, isobutylmethacrylate, 2-ethylhexylacrylate, N-t-butylacrylamide, N-octylacrylamide, 2-hydroxyethylacrylate, hydroxypropylacrylates, 2-hydroxyethylmethacrylate, hydroxypropylmethacrylates, alkylene glycol (meth) acrylate, unsaturated sulfonic acids, such as, for instance, acrylamidopropane sulfonic acids, vinylpyrrolidione, vinylcaprolactam, vinyl ether (for instance: methyl-, ethyl-,

butyl-, or dodecylvinylether), vinyl-formamide, vinylmethylacetamide, vinylamine, 1-vinylimidazol, 1-vinyl-2-methylimidazol, N,N-dimethylaminomethylmethacrylate and N-[3-(dimethylamino) propyl] methacrylamide; 3-methyl-1-vinylimidazoliumchloride, 3-methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfate, N,N-dimethylaminomethylmethacrylate, N-[3-(dimethylamino) propyl]- methacrylamide quaternized with methylchloride, methylsulfate or diethylsulfate.

Monomers, with one basic nitrogen atom, can be quaternized in the following manner:

Suitable for the purpose of quaternizing the amines are, for instance, alkylhalogenide with 1 to 24 C-atoms in the alkyl group, for instance, methylchloride, methylbromide, methyliodide, ethylchloride, ethylbromide, propylchloride, hexylchloride, dodecylchloride, lauryl chloride and benzylhalogenides, in particular, benzylchloride and benzylbromide. Other suitable quaternization agents are dialkylsulfate, especially dimethylsulfate or diethylsulfate. The quaternation of the basic amines can also be performed with alkyleneoxides, such as ethyleneoxide or propyleneoxide, in the presence of acids. Preferred quaternation agents are: methylchloride, dimethylsulfate or diethylsulfate.

Quaternation can be performed prior to polymerization or after polymerization.

Besides, the mixture products of unsaturated acids, such as, for example, acrylic acid or methylacrylic acid, can be employed with a quaternized epichlorohydrine having the general formula (V) ($R^{18} = C 1 \text{ to } C 40 \text{ alkyl}$). /8

[Please insert formula (V), page 8]

Here are some examples:

(meth)acryloyloxyhydroxypropyltrimethylammoniumchloride and
(meth)acryloyloxyhydroxypropyltrimethylammoniumchloride.

The basic monomers can also be cationized, in that they are neutralized with mineral acids, such as, for instance, sulfuric acid, hydrochloric acid, hydrogen bromide acid, hydriodic acid, phosphoric acid or nitrous acid, or with organic acids, such as, for instance, formic acid, acetic acid, lactic acid, or citric acid.

In addition to the above -mentioned monomers, one can employ, as (a) monomers, so-called macromonomers, such as, for instance, silicon-containing macromonomers with one or several radically polymerizable groups or alkyloxazoline macromonomers, such as they are described, for example, in EP 408 311.

Furthermore, one can employ fluorine-containing monomers, such as they are described, for instance, in EP 558423, compounds that have a cross-linking effect of that regulate the molecular

weight, in combination or alone.

As regulators, one can use the compounds that are familiar to the expert, such as, for instance, sulfur compounds for (for instance: mercaptoethanol, 2-ethylhexylthioglycolate, thioglycolic acid or dodecylmercaptan) as well as tribromochloromethane or other compounds that have a regulating effect on the molecular weight of the resultant polymerides.

One can possibly also employ thiol-group-containing silicon compounds.

One preferably employs silicon-free regulators.

As cross-linking monomers, one can use compounds with at least two ethylenically unsaturated double bonds, such as, for instance, esters of ethylenically unsaturated carboxylic acids, such as acrylic acid or methylacrylic acid and multivalent alcohols, ethers of at least bivalent alcohols, such as, for instance, vinylether or allylether. Also suitable are straight-chain or branched, linear or cyclic aliphatic or aromatic hydrocarbons that have at least two double bonds which, in the aliphatic hydrocarbons, must not be conjugate. Also suitable are armines of acrylic and methylacrylic acid and N-allylamines of at least bivalent armines, such as, for instance (1,2-diaminoethane, 1,3-diaminopropane). Also [suitable are] triallylamine or corresponding ammonium salts, N-vinyl compounds of urea derivatives, at least bivalent amides, cyanurates or urethanes.

Other suitable cross-linking agents are tetraallylsilane or tetravinylsilane. /9

Particularly preferred cross-linking agents are, for instance, methylenbisacrylamide, triallylamine and trialkylammonium salts, divinylimidazol, N,N'-divinylethylene urea, conversion products of multivalent alcohols with acrylic acid or methylacrylic acid, methylacrylic acid esters and acrylic acid esters of polyalkyleneoxide or multivalent alcohols that have been mixed with ethyleneoxide and/or propyleneoxide and/or epichlorohydrine.

In the polymerization of (a) monomers, one can possibly find present also other polymers, such as, for instance, polyamides, polyurethanes, polyester, homo- and copolymers of ethylenically unsaturated monomers. Examples of such polymers that are partly also used in cosmetics are the polymers used under the following brand Amerhold™, Acronal™ Acudyne™ Stepanhold™, Lovovryl™, Versatyl™, Amphomer™ or Eastma AQ™.

These and other polymers can be admixed to the invention-based polymer preparations also after polymerization.

The invention-based A monomers- provided they provide ionizable groups - can, before or after polymerization, be neutralized partly or completely with acids or bases in order in this fashion, for example, to adjust the water solubility or dispersibility to a desired measure.

As neutralization agents for acid group-carrying monomers one can employ, for instance, mineral basis, such as sodium carbonate, alkali hydroxides as well as ammonia, organic basis, such as amino alcohols speziell 2-amino-2-methyl-1-propanol, monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, triisopropanolamine, tri [(2-hydroxy) 1-propyl] amine, 2-amino-2-methyl-1,3-propanediol, 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol as well as diamines, such as, for instance, lysin.

As neutralization agents for monomers carrying cationizable groups, one may employ, for example, mineral acids, such as hydrochloric acid, sulfuric acid, phosphoric acid, as well as organic acids, such as carboxylic acids, lactic acid, citric acid, or others. /10

Also present can be processed materials, such as softening agents, film forming agents, pigments, perfumes or others, alone or in combination, during polymerization and/or they can be added after polymerization.

When one uses the invention-based polymers in hair cosmetics, especially when they are used as strengthening agents, it is advantageous to set the glass temperature of the polymerides by means of suitable combination of ethylenically unsaturated monomers at figures of more than 20° C.

Suitable (b) silicon derivatives are the compounds that are known under the INCI names of dimethicone copolyols or silicon

tensides, such as, for example, those obtainable under the brand names of Abil (by fa. T. Goldschmidt), Alkasil (by Fa. Rhone-Poulenc), Silicone polyol copolymer (by Fa Genesee), Belsil (byfa. Wacker), Silwet (by Fa. Witco, Greenwich, CT., USA) or Dow Corning they contain compounds with the following CAS numbers: 64365-23-7; 689-54-2; 68938-54-5; 68937-55-3.

Particularly suitable (b) monomers are those that contain the following structural elements:

(I),

KEY: wobe1 = where oder = or.

top, page 11]

/11

R⁶ signifies an organic residue from 1 to 40 carbon atoms, that can contain amino acid, carboxylic acid, or sulfonate groups, or, if c=O, also the anion of an inorganic acid, and where the R¹ residues can be identical or different, and can stem either from the group of aliphatic hydrocarbons with 1 to 20

carbon atoms, cyclic aliphatic hydrocarbons with 3 to 20 C-atoms, being of an aromatic nature or equal to R_5 , where:

center, page 11]

with the proviso that at least one of the R^1 , R^2 or R^3 residues is a polyalkyleneoxide-containing residue according to the above-mentioned definition, and that n is a whole number from 1 to 6, x and y are whole numbers in such a way that the molecular weight of the polysiloxane block is between 300 and 30,000, where a and b can be whole numbers between 0 and 50 with the proviso that the sum of a and b is greater than 0, and that C is 0 or 1.

Preferred R^2 and R^5 residues are those where the sum of $a+b$ is between 5 and 30.

These R^1 groups are preferably selected from the following groups: methyl, ethyl, propyl, butyl, isobutyl, pentyl, isopentyl, hexyl, octyl, decyl, dodecyl and octadecyl, cycloaliphatic residues, especially cyclohexyl, aromatic groups, especially phenyl or naphthyl, mixed aromatic-aliphatic residues, such as benzyl or phenylethyl as well as tolyl and oxylyl and R^5 .

Particularly suitable R^4 residues are those where - in case of $R^4 = - (CO)_c - R^6$ signifies any random alkyl-, cycloalkyl or aryl

residue, that has between 1 and 40 C-atoms and that can carry additional ionogenic groups, such as NH_2 , COOH , SO_3H .

When $\text{c}=\text{O}$, then preferred inorganic R^6 residues are phosphate and sulfate. /12

Particularly preferred (b) silicon derivatives are those having the general structure:

top, page 12]

The (b) silicon derivatives as a rule are contained in quantities of 0.1-50, preferably 1-20, particularly preferably 2-15% by weight, in the invention-based polymeride.

Particularly suitable polymers are those that are water-soluble or whose water dispersibility is so great that they are soluble in a solvent mixture of water:ethanol=50:50% by (volume: % by volume) in a quantity of more than 0.1 g/l, preferably more than 0.2 g/l.

If the polymers consist of monomers that carry neutrilizable residues, then one prefers those polymers that are soluble in the neutralized form in a solvent mixture of water:ethanol=50:50 (% by volume: % by volume) in a quantity of more than 0.1 g/l, preferably more than 0.2 g/l.

The invention-based polymers are suitable for use as active

substances in cosmetic preparations, be it high-grade cosmetic preparations, such as liquid soaps, body lotions, shaving water, facial water, deodorants, and other cosmetic lotions or, above all hair-cosmetic preparations such as hair treatments, hair lotions, hair rinses, hair emulsions, tip fluids, equalizing agents for permanent waves, high-oil treatment preparations, conditioners, strengthening lotions or hair sprays. Depending on the particular field of use, the hair-cosmetic preparations can be applied as spray, foam, gel, gel spray, lotion, or mousse.

The invention-based mixtures can be processed with the aids that are customary for cosmetic preparations, such as, perfume oils, emulsifiers, conservation agents, care substances such as panthenol, collagen vitamins, albumin hydrolysates, stabilizers, pH-value regulators, dyes, solvents, propellant gases, and other customary additives, to produce gels, sprays, lotions, or foams.

Examples

/13

The silicon tensides [surfactants] Wacker Belsil™ DMC 6031 and 6032 can be obtained from Fa. Wacker Chemie GmbH, Munchen and have the following general structure:

top, page 13]

KEY: mit=when

The silicon tensides SilwetTM 7600, 7604 and 7605 can be obtained from Firma Witco Corporation, Greenwich, CT, USA and have the following general structure:

center, page 13]

KEY: Z=hydrogen or alkylradical

The silicon tenside Dow Corning 190 SurfactantTM can be obtained from Firma Dow Corning Corporation, Midland, MI, USA.

Other (b) silicon derivatives can be made according to the process known to the expert, as described, for instance, in EP 775 717.

Example 1-7

Into a stirred preparation, one drips 50 g of supply 1 and 3.75 g of supply 2. The mixture is then heated to 78° C. After that, within 1 ½ hour, the rest of supply 1 and supply 2 are dripped in. The mixture is stirred for another 2 hours. After

that, supply 3 is dripped in within 15 minutes and one continues stirring for 3 hours at 78° C.

Example 1

Preparation: 175 g ethanol, 7.5 g Dow Corning 190™ /14

Supply 1: 251 g t-butylacrylate, 86 g methacrylic acid, 37 g ethylacrylate, 75 g ethanol

Supply 2: 2 g t-butyl-perpivalate, 100 g ethanol

Supply 3: 1.5 g t-butyl-perpivalate, 57 g ethanol

Example 2

Preparation: 175 g ethanol, 18.75 g Dow Corning 190™

Supply 1: 251 g t-butylacrylate, 86 g methacrylic acid, 37 g ethylacrylate, 75 g ethanol

Supply 2: 2 g t-butyl-perivalate, 100 g ethanol

Supply 3: 1.5 g t-butyl-perpivalate, 57 g ethanol

Example 3

Preparation: 175 g ethanol, 37.5 g Dow Corning 190™

Supply 1: 251 g t-butylacrylate, 86 g methacrylic acid, 37 g ethylacrylate, 75 g ethanol

Supply 2: 2 g t-butyl-perpivalate, 100 g ethanol

Supply 3: 1.5 g t-butyl-perpivalate, 57 g ethanol

Example 4

Preparation: 175 g ethanol, 18.75 g Belsil DMC 6031™

Supply 1: 251 g t-butylacrylate, 86 g methacrylic acid, 37 g ethylacrylate, 75 g ethanol

Supply 2: 2 g t-butyl-perpivalate, 100 g ethanol

Supply 3: 1.5 g t-butyl-perpivalate, 57 g ethanol

Example 6

Preparation 175 g ethanol, 37.5 g Belsil DMC 6032™

Supply 1: 300 g t-butylacrylate, 75 g methacrylic acid, 75 g ethanol

Supply 2: 2 g t-butyl-perpivalate, 100 g ethanol

Supply 3: 1,5 g t-butyl-perpivalate, 57 g ethanol

Example 7

Preparation 175 g ethanol

Supply 1: 251 g t-butylacrylate, 86 g methacrylic acid, 37 g ethylacrylate, 75 g ethanol

/15

Supply 2: 2 g t-butyl-perpivalate, 100 g ethanol

Supply 3: 1.5 g t-butyl-perpivalate, 57 g ethanol

Example 8

After polymerization, the solution of the polymer from example 7 is mixed with 10% by weight, related to the contained polymer of the silicon derivative Belsil DMC 6032™.

Example 9

40 g Silwet™ L 7604 and 180 g of water were prepared in a stirring unit. While stirring in the nitrogen current, the preparation was heated to 60° C and supply 1 - consisting of 240 g N-vinylpyrrolidone, 267 g 3-methyl-1-vinylimidazoliummethysulfate-solution (45%) and 0.4 g

mercaptoethanol, as well as supply 2, consisting of 2,2' azobis (2-amidinopropane) dihydrochlorid and 70 ml of water - were dosed in within a period of 6 hours. Then stirring was continued for 2 hours at 60° C and the preparation was diluted with 200 g of water. This resulted in a clear, yellowish polymer solution with a solid content of 41.7% and a K-value of 39 (1% in 0.5 NaCl).

Example 10

40 g Silwet™ L 7604 and 300 ml of water were prepared in a stirring unit. While stirring in a nitrogen current, the preparation was heated to 65° C and supply 1, consisting of 220 g N-vinylpyrrolidione and 333 g 3-methyl-1-vinylimidazoliumchloride solution (60%) and supply 2, consisting of 6 g 2,2'-Azobis (2-amidinopropane)dihydrochloride and 70 ml of water, were dosed in over a period of 6 hours. After that, stirring was continued for 2 hours and the substance was diluted with 100 g of water. This resulted in a clear, yellowish polymer solution with a solid content of 43.0% and a K-value of 44 (1% in 0.5 m NaCl).

Example 11

24 g Silwet™ L 7604 and 200 ml of water were prepared in a stirring unit. While stirring in the nitrogen current, the preparation was heated to 65° C and supply 1, consisting of 160 g N-vinylpyrrolidione, 80 g methacryloxyethyl-N-dimethyl-N-ethylammonium-ethylsulfate and 300 g of water, as well as supply 2, consisting of 1,3 g 2,2'-azobis-(2-amidinopropane)

dihydrochloride and 100 g of water, was dosed in over a period of 6 hours. Stirring was continued for another 2 hours and the substance was diluted with 300 g of water. This resulted in a clear, yellowish polymer solution with a solid content of 22.4% and a K-value of 85 (1% in 0.5 m NaCl).

/16

Examples 12 and 13

In a mixture of 1.4 g mercaptoethanol, 5.8 g of a polyacrylic acid (obtainable under the trade name Sokalan PA 110 S, from Firma BASF-AG), one suspends 306 g N-t-butyl-acrylamide, 234 g ethylacrylate, 60 g acrylic acid and 60 g of dimethiconcopolyols. After heating to 75° C, one adds 1.2 g t-butyl-peroctoate to the resultant suspension. After 30 or 45 minutes, one adds an additional gram of t-butyl-peroctoate. After the following time tables, one adds additional initiator: 1 hour: 1 gram at 80° C; 1.5 hour: 1 gram; 2 hours: 1 gram at 90° C; 3 hours: 2.7 g; after 4.5 and 6 hours, one gram, each. After that, one repolymerizes for another hour.

The following were used as dimethiconpolyoles:

Example 12: Wacker Belsil DMC 6031

Example 13a: Wacker Belsil DMC 6032

Example 13b: Witco Silwet L-7500

Example 14 (Comparison example)

In a mixture consisting of 1.4 g mercaptoethanol, 5.8 g of a

polyacrylic acid (obtainable under the trade name Sokalan PA 110 S from Firma BASF-AG), one suspends 306 g N-t-butyl-acrylamide, 234 g ethylacrylate and 60 g acrylic acid. To the resultant suspension, one adds 1.2 g t-butyl-peroxoate after heating to 75° C. After 30 or 45 minutes, one adds an additional gram, each, of t-butyl-peroxoate. After the following time intervals, one adds additional initiator: 1 hour: 1 gram at 80° C; 1.5 hour: 1 gram; 2 hours: 1 gram at 90° C; 3 hours: 2.7 grams; after 4.5 and 6 hours, 1 gram, each. After this, one repolymerizes for another hour.

Example 15

A mixture of 744 g of water, 0.25 g sodium laurylsulfate and 70 g of supply 1 is heated to 40° C. Then one adds 16 g of a 7% aqueous sodium-persulfate solution. Then one heats the mixture to 80° C and one doses supply 1 in over a period of 2 hours. After that one adds 178 g of water and one repolymerizes for 2 hours at 80° C.

Supply 1: 300 g of water

2 g sodium-laurylsulfate

15.7 g silicon copolyol (silwet L7605)

/17

470 g tert. Butylacrylate

70 g ethylacrylate

161 g methacrylic acid

3 g ethyl-hexylthioglycolate

Example 16

The mixture of 744 g of water, 0.25 g sodium laurylsulfate and 70 g supply 1 is heated to 40° C. Then one adds 16 g of a 7% aqueous sodium-persulfate solution. After that, the mixture is heated to 80° C and supply 1 is dosed in over a period of 2 hours. Following this, one adds 178 g of water and one repolymerizes for 2 hours at 80° C.

Supply 1: 300 g water

- 2 g sodium laurylsulfate
- 15.7 g PEO (20)-sorbitan monooleate
- 422 g tert. Butylacrylate
- 63 g ethylacrylate
- 145 g methacrylic acid
- 3 g ethyl-hexylthioglycolate
- 70 g silicon copolyol (Silwet™ L7605)

Example 17

A mixture of 744 g of water, 0.25 g sodium-laurylsulfat and 70 g of supply 1 is heated to 40° C. Then one adds 16 g of a 7% aqueous solution of sodium persulfate solution. After that, the mixture is heated to 80° C and supply 1 is dosed in over a period of 2 hours. Following this, one adds 178 g of water and one repolymerizes for 2 hours at 80° C.

Supply 1: 300 g water

- 2 g sodium laurylsulfate

15.7 g silicon copolyol (Silwet™ L7600)

470 g tert. Butylacrylate

70 g ethylacrylate

161 g methacrylic acid

3 g ethyl-hexylthioglycolate

Example 18

A mixture of 744 g of water, 0.25 of sodium laurylsulfate and 70 g of supply 1 is heated to 40° C. Then one adds 16 g of a 7% aqueous sodium-persulfate solution. After that, the mixture is heated to 80° C and supply 1 is dosed in over a period of 2 hours. Then one adds 178 g of water and one repolymerizes for 2 hours at 80° C. /18

Supply 1: 300 g water

2 g sodium-laurylsulfate

15.7 g PEO (20)-sorbitan monooleate

422 g tert. Butylacrylate

63 g ethylacrylate

145 g methacrylic acid

3 g ethyl-hexylthioglycolate

70 g silicon copolyol (Silwet™ L7605)

Example 19

A mixture of 744 g of water, 0.25 g of sodium-laurylsulfate and 70 g supply 1 is heated to 40° C. Then one adds 16 g of a 7% aqueous sodium-persulfate solution. After that, the mixture is

heated to 80° C and supply 1 is dosed in for 2 hours. Following that, one adds 178 g of water and one repolymerizes for 2 hours at 80° C.

Supply 1: 300 g water

- 2 g sodium-laurylsulfate
- 15.7 g PEO (20)-sorbitan monooleate
- 422 g tert. Butylacrylate
- 63 g ethylacrylate
- 145 g methacrylic acid
- 3 g ethyl-hexylthioglycolate
- 70 g silicon copolyol (Silwet™ L7600)

Example 20 (comparison example)

A mixture of 744 g of water, 0.25 g of sodium-laurylsulfate and 70 g supply 1 is heated to 40° C. Then one adds 16 g of a 7% aqueous sodium-persulfate solution. After that, the mixture is heated to 80° C and supply 1 is dosed in for 2 hours. Following that, one adds 178 g of water and one repolymerizes for 2 hours at 80° C.

Supply 1: 300 g water

- 2 g sodium-laurylsulfate
- 15.7 g PEO (20)-sorbitan monooleate (Tween 80)
- 470 g tert. Butylacrylate

70 g ethylacrylate

161 g methacrylic acid

3 g ethyl-hexylthioglycolate

/19

Example 21

A mixture of 100 g of vinylcaprolactam, 100 g ethanol, 100 g dimethioncopolyol (Wacker Belsil™ DMC 6031) and 0.75 g t-butylperpivalate is heated to 70° C in a closed boiler that is flushed with nitrogen. After that, one doses in supply 1 over a period of 3 hours and supply 2 over a period of 4 hours. After the end of supply 1, one repolymerizes for 1 hour. Then one adds supply 3 and one heats up to 130° C under pressure. One repolymerizes for 10 hours at 130° C and one cools down.

Supply 1: 800 g vinylcaprolactam

347 g ethanol

Supply 2: 1.5 g t-butylperpivalate

100 g ethanol

Supply 3: 5 g di-t-butylperoxide

187 g ethanol

Example 21

A mixture of 100 g of vinylcaprolactam, 100 g ethanol, 100 g dimethioncopolyol (Wacker Belsil™ DMC 6032) and 0.75 g t-butylperpivalate is heated to 70° C in a closed boiler that is flushed with nitrogen. After that, one doses in supply 1 over a period of 3 hours and supply 2 over a period of 4 hours. After

the end of supply 1, one repolymerizes for 1 hour. Then one adds supply 3 and one heats up to 130° C under pressure. One repolymerizes for 10 hours at 130° C and one cools down.

Supply 1: 800 g vinylcaprolactam

347 g ethanol

Supply 2: 1.5 g t-butylperpivalate

100 g ethanol

Supply 3: 5 g di-t-butylperoxide

187 g ethanol

Example 23 (comparison example)

A mixture consisting of 100 g vinylcaprolactam, 100 g ethanol and 0.75 t-butylperpivalate is heated to 70° C in a closed boiler that is flushed with nitrogen. After that, one doses in supply 1 over a period of 3 hours and supply 2 over a period of 4 hours. After the end of supply 1, one repolymerizes for 1 hour. Then one adds supply 3 and one heats up to 130° C under pressure. One repolymerizes for 10 hours at 130° C and one cools down. /20

Supply 1: 800 g vinylcaprolactam

347 g ethanol

Supply 2: 1.5 g t-butylperpivalate

100 g ethanol

Supply 3: 5 g di-t-butylperoxide

187 g ethanol

Example 24

The polymer solution from example 23 was mixed, after polymerization, with 10% by weight of a silicon tenside (Wacker Belsil™ DMC 6032).

Films of the polymers from the examples were made by spreading the solutions or dispersions of the polymers on glass plates. On these films, we determined the transparency as well as the surface roughness and the friction behavior of the polymer films (see Table 1).

It was found that all invention-based films are transparent and have a particularly smooth surface with little friction resistance.

Films from comparison example 7 are also transparent but display a rougher surface and above all also a very much higher friction resistance. The same poor friction behavior as in the films from examples 8, 14, 20, 23, and 24 was found. Films made in a similar manner from the mixtures of examples 8 and 24 display extremely high stickiness. The films are very soft and are therefore unsuitable use as film forming agents.

Tests of polymers 1-24, in terms of their suitability as hair treatment agents, display corresponding results (table 1). For this purpose, hair tresses are sprayed with a defined quantity consisting of a standard formulation (2% by weight of the polymer, 40% dimethylether, 58% ethanol). After the hair

tresses have been dried, one judges the compatibility and the hold on these hair strands. The invention-based polymerides, made in the presence of silicon surfactants, yield a definitely better hold for the treated hair strands than those hair strands that were treated with comparison polymers 7, 14, 20, and 23.

/21

Table 1

KEY: 1- example; 2- smoothness of film; 3- transparency; 4- compatibility; 5- hold

* a test on hair tresses was not made on account of the fact that the stickiness was much too high.

The entries in the Table have the following meaning:

- ++ = Very good performance
- + = Good performance
- 0 = Satisfactory performance
- = Unsatisfactory performance
- - = Inadequate

/22

CLAIMS

1. Use of polymers, that are water-soluble or water-dispersable or that - if they consist of monomers with neutrilzable residues - are water-soluble or water-dispersable in the neutralized form, which are obtained in that one radically polymerizes.

(a) Ethynically unsaturated monomers in the presence of

(b) polyalkyleneoxide-containing silicon derivatives, for cosmetic formulations.

2. Use according to Claim 1, characterized in that, as polyalkyleneoxide-containing (b) silicon derivatives one uses those that have formula I.

page 22, lines 19 to 42]

KEY: wobeI= where; oder = or

R^6 signifies an organic residue consisting of 1 to 40 carbon atoms, that can contain amino acids, carboxylic acids, or sulfonate groups, or, if $c=O$, also signifies the anion of an inorganic acid and where the R^1 residues can be identical or different, and stem either from the group of aliphatic hydrocarbons with 1 to 20 carbon atoms, are cyclic aliphatic hydrocarbons with 3 to 20 C-atoms, have an aromatic nature or are equal to R^5 , where: /23

top, page 23]

with the proviso that at least one of the R^1 , R^2 or R^3 residues is a polyalkyleneoxide-containing residue according to the above mentioned definition,

and where n is a whole number from 1 to 6,

x and y are whole numbers in such a way that the molecular weight

of the polysiloxane bloc is between 300 and 30,000,
where, a, b can be whole numbers between 0 and 50, with the
proviso that the sum of a and b is greater than 0, and that c is
0 or 1.

3. Use according to Claim 2, characterized in that formula I has
the following meaning:

bottom, page 23]

4. Use according to Claim 1, characterized in that the
quantative ratios are:

(a) 50-99.9% by weight and

(b) 0.1-50% by weight.

5. Use according to Claims 1 to 4 as hair care agent.